



Łukasiewicz
Instytut
Mikroelektroniki
i Fotoniki

Warszawa, 08.01.2021

dr hab. inż. Marcin Chmielewski
Sieć Badawcza Łukasiewicz
Instytut Mikroelektroniki i Fotoniki

RECENZJA

rozprawy doktorskiej
mgr. inż. Mateusza Petrusa
pod tytułem

"Nowe kompozyty na osnowie węgliku krzemu z dodatkiem węglików tytanu w formie kryształów 2D"

(wykonana na zlecenie Rady Naukowej dyscypliny Inżynieria Materiałowa na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej)

Informacje ogólne

Praca doktorska mgr. inż. Mateusza Petrusa powstała w Zakładzie Materiałów Ceramicznych i Polimerowych Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej. Promotorem pracy jest Profesor Andrzej Olszyna od lat specjalizujący się w otrzymywaniu i charakteryzacji materiałów zaawansowanych, w tym ceramiki supertwardej oraz materiałów kompozytowych. Tematyka przedstawiona w rozprawie doktorskiej mgr. inż. Mateusza Petrusa dotyczy zagadnień związanych właśnie z wytwarzaniem kompozytów ceramicznych na osnowie węgliku krzemu o szczególnych właściwościach.

Z uwaga na swoje właściwości węglík krzemu jest niezwykle cennym materiałem w zastosowaniach inżynierskich począwszy od elementów konstrukcyjnych w przemyśle przetwórstwa metali, poprzez energetykę, elektronikę, przemysł samochodowy, lotniczy i kosmiczny. Jego unikalne właściwości takie jak m.in. wysoka twardość, niska reaktywność, wysoka przewodność cieplna daje duże możliwości w projektowaniu tworzyw na bazie SiC, tak aby w pełni wykorzystać jego niewątpliwe zalety. Jednocześnie węglík krzemu zaliczany jest materiałów trudnospiekalnych, charakteryzujących się niską odpornością na kruche pękanie. Recenzowana praca dotyczy wytworzenia nowych tworzyw kompozytowych na osnowie SiC modyfikowanych materiałami dwuwymiarowymi w celu poprawy ich

właściwości mechanicznych. Wraz z pojawieniem się grafenu obserwowane jest gwałtowne zainteresowanie tą tematyką, co klasyfikuje przedstawioną pracę jako nowatorską. Uzyskane wyniki dają również podstawy do uznania ją jako użyteczną z uwagi na możliwe aplikacje.

Na podstawie przedstawionych informacji można uznać, że tematykę pracy doktorskiej mgr. inż. Mateusza Petrusa należy zaliczyć do niezwykle istotnych zagadnień z zakresu wytwarzania materiałów, a sama praca spełnia wymagania przyjęte w dziedzinie Inżynierii Materiałowej.

Charakterystyka rozprawy

Przedstawiona rozprawa, zawarta na 106 stronach, ma charakter klasyczny. Składa się ze streszczenia w języku polskim i angielskim, części literaturowej zawierającej aktualny stan wiedzy w problematyce rozprawy, wyodrębnionego rozdziału dotyczącego celu pracy i hipotez badawczych, części doświadczalnej, zawierającej stosowaną metodykę badawczą, uzyskane rezultaty oraz analizę i dyskusję wyników. Całość dopełniają rozdziały z podsumowaniem i wnioskami wynikającymi z przeprowadzonych badań. W Bibliografii Doktorant wykorzystał 178 pozycji literaturowych, z czego około 50% prac została opublikowana w ostatnich 10 latach. Przedstawione publikacje naukowe dotyczą ściśle zagadnień związanych z tematyką rozprawy, a ich przywoływanie w kontekście prowadzonych prac świadczy o dobrym rozpoznaniu stanu zagadnienia.

W części literaturowej Doktorant przedstawił ogólną charakterystykę węgla krzemu oraz kompozytów na jego osnowie. Ważną część pracy stanowią aspekty związane ze spiekalnością tych materiałów, a w szczególności stosowaniem dodatków spiekalniczych w tym węgla i boru. W rozprawie Doktorant powołuje się na doświadczenia grupy naukowców reprezentujących Akademię Górniczo-Hutniczą w Krakowie pod kierunkiem prof. Ludosława Stobierskiego, od lat specjalizującego się w syntezie materiałów na bazie węgla krzemu. Określili oni kluczową rolę węgla jako czynnika zdolnego do odtlenienia powierzchni, wiązania uwalnianego krzemu oraz ograniczenia nieefektywnych mechanizmów transportu masy. Analiza zjawisk związanych z modyfikacją składu spiekanej struktury stanowi punkt wyjścia prac własnych Doktoranta. Jako potencjalnych kandydatów autor rozpatruje fazy Nowotnego, zwane popularnie fazami MAX, a w szczególności ich pochodną fazami MXene. Właściwościom i roli faz MXene w wytwarzaniu materiałów kompozytowych poświęcono osobne rozdziały, co z uwagi na przedmiot pracy jest jak najbardziej uzasadnione. Część literaturową kończy **Podsumowanie, w którym Doktorant krytycznie analizuje dostępną literaturę, wskazując na luki i możliwości zdobycia nowej wiedzy z zakresu projektowania materiałów zaawansowanych na bazie węgla krzemu.**

Na podstawie zebranych informacji Doktorant przedstawił dwa cele pracy, związane z wytwarzaniem oraz określeniem wpływu dodatków modyfikujących na mikrostrukturę i właściwości materiałów spiekanych na bazie węglika krzemu. Sformułowane zostały również 3 hipotezy badawcze.

W części doświadczalnej Doktorant przedstawił szczegółowy program prac technologicznych oraz metodykę badań, ze szczególnym uwzględnieniem celowości stosowania wybranych technik pomiarowych. W celu wytworzenia materiałów stosowano technikę spiekania wspomaganego przepływem prądu elektrycznego (ang. Spark Plasma Sintering – SPS) umożliwiającą szybkie i skuteczne zagęszczenie materiałów metalicznych, ceramicznych czy kompozytowych. Do wytwarzania węglika krzemu stosowano dodatek boru w ilości 0,3% wag., a także zmienny udział węgla w zakresie 0,5-2,0% wag., występującego w trzech postaciach: grafitu syntetycznego, czerni węglowej oraz wielowarstwowego grafenu płatkowego. Do wytwarzania kompozytów na bazie SiC wykorzystano fazy Ti_2C oraz Ti_3C_2 (o udziale od 0,2 do 3% wag.), których technologię otrzymywania opracowano we współpracy z Wydziałem Chemicznym Politechniki Warszawskiej. Metodyka badań obejmowała najnowsze techniki m.in.: spektroskopię Ramana, rentgenowską spektroskopię fotoelektronów XPS, transmisyjną mikroskopię elektronową TEM, dyfrakcję rentgenowską XRD. W ramach charakteryzacji materiałów wyjściowych przeprowadzono szczegółowe badania morfologii wykorzystywanych proszków. **Na szczególną uwagę zasługuje analiza stanu powierzchni badanych faz MXene, ze szczegółową identyfikacją występujących wiązań. Wyróżniono obecność wiązań Ti-C dla faz Ti_2C oraz Ti_3C_2 , a także wiązania Ti-O, C-C, grup hydroksylowych O-H i ketonowych C=O.** Dla wszystkich wytworzonych materiałów uzyskano gęstość na poziomie powyżej 98% gęstości teoretycznej przy stosowaniu identycznych parametrów procesu spiekania. Stwierdzono występowanie różnic w zagęszczeniu materiałów w zależności od ilości stosowanych dodatków, co wpływa na wyniki badań właściwości materiałów, w tym modułu Younga, twardości czy odporności na kruche pękanie. Badania mikrostruktury spieków z węglika krzemu przeprowadzone metodami SEM i TEM wskazują złożony mechanizm pękania materiałów dla wszystkich postaci stosowanego węgla, stwierdzono obecność przełomów o charakterze transkrystalicznym i międzykrystalicznym. Jako przyczynę umocnienia materiałów stwierdzono występowanie mechanizmów mostkowania, odchyłania oraz rozgałęziania pęknięć. Do celów porównawczych z materiałami kompozytowymi wybrano spiek SiC z dodatkiem 0,3% wag. boru oraz 1,0% wag. grafitu syntetycznego jako materiał referencyjny, o właściwościach: gęstość względna 98,5%, twardość 21GPa, Moduł Younga 330 GPa, odporność na kruche pękanie 3,1 MPa·m^{1/2}. Dodatek węglików tytanu wpływa na osiągnięte właściwości materiałów kompozytowych, m.in. obniżając moduł Younga, przy jednoczesnej poprawie odporności na kruche pękanie. Zmiany te nie są systematyczne i różnią się w zależności od stosowanej fazy MXene. Badania mikrostrukturalne, z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej, kompozytów na bazie SiC modyfikowanych węglikiem tytanu pozwoliły wyodrębnić

pojedyncze płatki Ti_2C oraz Ti_3C_2 . Nie udało się tego faktu potwierdzić żadną inną stosowaną techniką badawczą (XRD, SEM-EDX czy TEM). Jednocześnie stwierdzono obecność dodatkowych struktur węglowych, pochodzących najprawdopodobniej z rozkładu węgla tytanu oraz występowanie obszarów bogatych w tytan w bezpośrednim sąsiedztwie wielowarstwowych struktur węglowych. **Z uwagi na swoją wysoką aktywność chemiczną obecność tytanu w obszarze interfejsu może wpływać korzystnie na jakość i wytrzymałość połączenia na granicy osnowa-wzmocnienie, co należy uznać za zjawisko niewątpliwie korzystne.**

Ważną częścią rozprawy jest analiza i dyskusja uzyskanych wyników. Doktorant z dużą starannością podchodzi do interpretacji uzyskanych wyników weryfikując postawione w rozprawie tezy, odnosząc się jednocześnie do prac innych autorów. **Niezwykle cennym jest zaproponowany model tworzenia się struktur węglowych w trakcie spiekania kompozytów SiC/Ti-C czy też model propagacji pęknięcia materiałów kompozytowych w zależności od ilości występujących w strukturze warstw węglowych.**

Ostatnią część pracy stanowią podsumowanie i wnioski. Doktorant w sposób syntetyczny zebrał kluczowe informacje, wskazując również możliwe kierunki rozwijania tej tematyki. Wykazano także, że cele rozprawy zostały osiągnięte, a postawione hipotezy udowodnione. Dodatkowo należy podkreślić, że wyniki przedstawione w rozprawie doktorskiej zostały opublikowane w renomowanym czasopiśmie z zakresu materiałów ceramicznych (*Ceramics International*, IF=3,83) w postaci 4 artykułów, których pierwszym autorem w 3 przypadkach jest mgr inż. Mateusz Petrus. Pracę tę pomimo krótkiego czasu od ich opublikowania zostały jak dotychczas zacytowane 25-krotnie (wg bazy Web of Science). Podsumowując można stwierdzić, że przedstawiona rozprawa doktorska zarówno ze strony merytorycznej, jak i metodologicznej została zaplanowana i zrealizowana prawidłowo.

Spostrzeżenia i uwagi krytyczne

Zakres zrealizowanych w ramach rozprawy doktorskiej prac jest dosyć szeroki, dlatego też nie wszystkie pojawiające się aspekty mogły być należycie wyartykułowane. Stąd pojawiają się pewne spostrzeżenia i pytania do Doktoranta:

- 1) W tytule pracy przedstawiono jako nowy materiał – kompozyt na osnowie węgla krzemu z dodatkiem węglików tytanu w formie 2D. W wyniku przeprowadzonego eksperymentu otrzymano materiał z niepotwierdzoną obecnością węglików tytanu, a raczej powstałymi w wyniku jego rozkładu formami węglowymi w formie dwuwymiarowych płatków. Czym jest zatem ów nowy materiał?
- 2) Na rysunku 29 przedstawiono wyniki gęstości względnej spieków SiC w zależności od ilości i postaci węgla. Czym uzasadnić tak znaczące różnice w

- stopniu zagęszczenia materiału dla dodatku 0,5% węgla w zależności od jego formy?
- 3) W rozdziale 11.3 Doktorant szczegółowo analizuje mikrostrukturę uzyskanych spieków SiC. Badania ujawniły pewną anomalię związaną ze zmianą kształtu ziaren z kulistego na wydłużony. W przypadku stosowania wielowarstwowego grafenu dla zawartości 0,5% i 1,5% wag. (Rys.37) obserwujemy zmianę kształtu ziaren, związaną z możliwą przemianą fazową $\beta\text{SiC} \rightarrow \alpha\text{SiC}$. Czym wytłumaczyć fakt, że dla udziału 1% wag. grafenu taka przemiana nie zachodzi?
 - 4) Na stronie 67 Doktorant informuje, że do prób wytwarzania kompozytów na osnowie SiC jako dodatek wytypowano węgiel w postaci grafitu syntetycznego o zawartości 1% wag. Co było kluczowym czynnikiem determinującym dokonany wybór (Rys.32)? Materiał ten wykazuje najniższą odporność na kruche pękanie przy zawartości 1% wag. w porównaniu ze spiekami, w których stosowano inną postać węgla.
 - 5) Czy materiały o blisko 2% porowatości można uznać za „bezpоровate” (str. 74)? Czy nie lepiej stosować określenie „spieki o niskiej bądź znikomej porowatości”?
 - 6) Na stronie 74 Doktorant podaje, że „...niezależnie od rodzaju umocnienia można zauważyć spadek średniej wielkości ziaren już przy jego niewielkim dodatku...”. Czym ten spadek podczas spiekania jest spowodowany? Czy nie chodzi tutaj raczej o ograniczenie rozrostu ziaren SiC w obecności dodatkowych faz węglowych?
 - 7) Na jakiej podstawie autor twierdzi, że uzyskał jednorodne rozmieszczenie węgla (w postaci czerni węglowej) w strukturze spieku (str. 84)? Na podstawie zamieszczonych obrazów SEM (rys.33b i rys.34b) raczej tego efektu nie widać.

Wymienione uwagi nie wpływają na wartość merytoryczną przedstawionej rozprawy doktorskiej.

Ocena edytorska pracy

Przedstawiona do recenzji rozprawa jest dobrze napisana, jednak autorowi nie udało się uniknąć pewnych błędów o charakterze rzeczowym np.:

- o s.26 – jest „TMO (ang. Ternaty Metal Oxide)” – powinno być „TMO (ang. Ternary Metal Oxide)”
- o s.35 – jest „ciepło Joule’a-Lentza” – powinno być „ciepło Joule’a-Lenza”
- o s.37 – jest „z dodatkiem węglików tytanów” – powinno być „z dodatkiem węglików tytanu”, bo skąd Tytani mogli mieć węgliki,
- o s.41 – na schemacie (Rys.14) pojawia się materiał oznaczony C4 – zakładam, że nie chodzi o rodzaj plastycznego materiału wybuchowego, a

- o węgiel, jednak nigdzie w pracy nie znalazłem rozszyfrowania użytego skrótu,
- o s.66 – jest „analiza wysokorozdzielcza HREM” – powinno być „analiza wysokorozdzielcza HRTEM” – chyba, że chodzi o „high-resolution episcopic microscopy”.

Stwierdzono w pracy liczne błędy edytorskie, jednak ich obecność nie wpływa na wartość merytoryczną przedłożonej rozprawy doktorskiej.

Wszystkie wymienione uwagi nie wpływają na pozytywną ocenę merytoryczną pracy. Należy jednak dokonać wszelkich starań, aby w przyszłości unikać uogólnień, skrótów myślowych, a także błędów językowych, tak aby praca dla czytających była w pełni zrozumiała i nie budziła wątpliwości.

Opinia końcowa

Recenzowaną pracę doktorską mgr. inż. Mateusza Petrusa oceniam pozytywnie. W mojej opinii rozprawa jest napisana poprawnie, w sposób przemyślany zaplanowano i przeprowadzono prace eksperymentalne i badawcze. Postawiony przez Doktoranta cel pracy została zrealizowany, hipotezy badawcze udowodnione, a wnioski wypływające z pracy udokumentowane. Doktorant dał dowód znajomości podjętej tematyki i wykazał się umiejętnościami w zakresie prowadzenia eksperymentów, analizy wyników oraz wyciągania syntetycznych wniosków.

Mając powyższe na uwadze stwierdzam, że recenzowana praca spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim w dziedzinie Inżynieria Materiałowa, określone ustawą o stopniach i tytułach naukowych i wnioskuje o dopuszczenie Pana mgr. inż. Mateusza Petrusa do publicznej obrony przed Radą Naukową dyscypliny Inżynieria Materiałowa Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej.

Chmielewski Marcin